

Request Form for Translation

U. S. Serial No. : 09/937,469

Requester's Name: Peter Szekely

Phone No. : 308-2460

Fax No. :

Office Location: CP 3 4013

Art Unit/Org. : 1714

Group Director: Stone

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 5/12/03

Date Needed By: 6/26/03

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2003-3383

S.T.I.C. Translations Branch

Phone:	308-0881
Fax:	308-0989
Location:	Crystal Plaza 3/4 Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. Patent Document No. 19734661*
 Language German
 Country Code DE
 Publication Date 2/18/99

2. Article No. of Pages 51
 Author _____
 Language _____
 Country _____

3. Other Type of Document _____
 Country _____
 Language _____

Document Delivery (Select Preference):

Delivery to nearest EIC/Office Date: 5/13/03 (STIC Only)
 Call for Pick-up Date: 6-3-03 (STIC Only)
 Fax Back Date: 109 (STIC Only)

STIC USE ONLY

Als

Copy/Search

Processor: _____

Date assigned: _____

Date filled: _____

Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 5.13.03

PTO estimated words: 7034

Number of pages: 21

In-House Translation Available: _____

In-House: _____

Translator: _____

Assigned: _____

Returned: _____

Contractor: _____

Name: MC

Priority: E

Sent: 5-13-03

Returned: 6-3-03

Translation Branch
 The world of foreign prior art to you.

Translations

PTO 03-3383

German Patent No.: 197 34 661 A1
(Offenlegungsschrift)

**FLAME RESISTANT POLYCARBONATE/ABS MOLDING COMPOSITIONS
WITH HIGH TENSILE TEAR RESISTANCE**

Dr. Thomas Eckel et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. JUNE 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
 GERMAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE
 PATENT NO.: 197 34 661 A1
 (Offenlegungsschrift)

Int. Cl.⁶:

C 08 L 69/00
 C 08 L 25/04
 C 08 L 51/04
 C 08 K 5/521
 C 08 L 27/12
 C 08 K 3/20
 C 08 J 5/00
 //C08L 33/04
 33/20//

Filing No.:

197 34 661.8

Filing Date:

August 11, 1997

Date Laid-open to public inspection:

February 18, 1999

FLAME RESISTANT POLYCARBONATE/ABS MOLDING COMPOSITIONS WITH HIGH
 TENSILE TEAR RESISTANCE

[Flammwidrige, spannungsrißbeständige Polycarbonat ABS-Formmassen]

Inventors:

Dr. Thomas Eckel et al.

Applicant:

BAYER AG

The following data have been taken from the documents that were filed by the applicant

Specification

/2*

The present invention pertains to flame resistant polycarbonate/ABS molding compositions containing phosphate compounds and inorganic materials that have superb tensile tear resistance.

EP-A 0 174 493 (US Patent 4,983,658) describes flame resistant, halogen containing, polymer mixtures comprising an aromatic polycarbonate, a styrene containing graft copolymer, monophosphates, and a special polytetrafluoroethylene formulation. These mixtures are adequate

* [Editor's note: numbers in the right margin represent pagination in the original foreign language text.]

in terms of burning characteristics and their level of mechanical values, but shortcomings can arise in terms of their tensile tear resistance.

US Patent 5,030,675 describes flame resistant, thermoplastic molding compositions comprising an aromatic polycarbonate, an ABS polymer, a poly(alkylene terephthalate), monophosphates, and fluorinated polyolefins as flame protection additives. Their good tensile tear resistance is counteracted by the disadvantages of shortcomings in terms of their notched bar impact strength and their inadequate thermal stability during high thermal stressing, such as e.g. during the processing procedure.

Diphosphates are known as flame protection agents. JA 59 202 240 describes the manufacture of such a product from phosphorus oxychloride, diphenols such as hydroquinone or bisphenol A, and monophenols such as phenol or cresol. These diphosphates can be used as flame protection agents in polyamide or polycarbonate materials. However, no indication is found in this literature reference of improved tensile tear resistance as a result of the addition of the oligomeric phosphate to polycarbonate molding compositions.

EP-A 0 363 608 (= US Patent 5,204,394) describes polymer mixtures comprising an aromatic polycarbonate, a styrene-containing copolymer or graft copolymer, as well as oligomeric phosphates as flame protection additives. US Patent 5,061,745 describes polymer mixtures comprising an aromatic carbonate, an ABS graft polymer and/or a styrene containing copolymer and monophosphates as flame protection additives. The tensile tear resistance level of these mixtures is often inadequate for the manufacture of thin-walled housing components.

EP-A 0 767 204 describes flame resistant poly(phenylene oxide) (PPO) mixtures or polycarbonate mixtures that contain a mixture comprising oligophosphates (of the bisphenol A (BPA)-oligophosphate type) and monophosphates as flame protection agents. High proportions of flame protection agents lead to disadvantageous mechanical properties and reduced thermal shape-stability.

EP-A 0 611 798 and WO 96/27600 describe molding compositions which, in addition to a polycarbonate, contain oligomeric, terminally alkylated phosphate esters of the BPA type. As a result of alkylation, high proportions are necessary in order to achieve effective flame protection, whereby this is very disadvantageous for many technical application properties.

EP-A 0 754 531 describes reinforced PC/ABS molding compositions that are suitable for precision components. Among other compounds, use is also made of oligophosphates of the BPA type as flame protection agents. The high proportions of fillers have a very disadvantageous effect on their mechanical properties.

Surprisingly, it has now been found that flame resistant polycarbonate/ABS molding compositions have superb tensile tear resistance and notched bar impact strength as well as high thermal shape-stability if they contain an additive combination comprising a special phosphorus

compound and a synergistically acting quantity of one or more inorganic materials. An especially favorable combination of properties is achieved if the phosphorus compound is assembled from bis-phenol A units. These molding compositions are particularly suitable for the manufacture of thin-walled molded components (housing components for data processing technology) where high processing temperatures and pressures lead to considerable stressing of the material that is used.

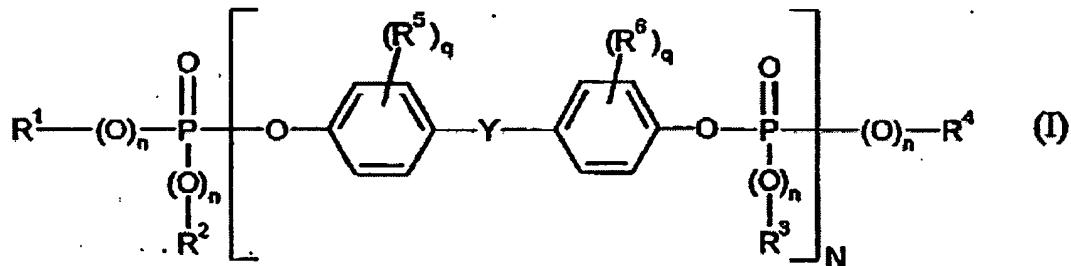
A subject of the invention is flame resistant, thermoplastic molding compositions that contain

A. 40 to 98 parts by weight, and preferably 50 to 95 parts by weight, and especially preferably 60 to 90 parts by weight, of an aromatic polycarbonate,

B. 0 to 50 parts by weight, and preferably 1 to 30 parts by weight, of a vinyl (co)polymer comprising at least one monomer selected from the series comprising styrene, α -methylstyrene, nucleus-substituted styrenes, C_1 - C_8 -alkyl methacrylates, C_1 - C_8 -alkyl acrylates with at least one monomer from the series comprising acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 -alkyl methacrylates, C_1 - C_8 -alkyl acrylates, maleic anhydride, and N-substituted maleimides,

C. 0.5 to 60 parts by weight, and preferably 1 to 40 parts by weight, and especially preferably 2 to 30 parts by weight, of a graft polymer,

D. 0.5 to 20 parts by weight, and preferably 1 to 18 parts by weight, and especially 2 to 15 parts by weight, of a phosphorus compound of formula (I)



in which

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 , independently of one another, signify C_1 - C_8 -alkyl, which is optionally substituted by halogen, C_5 - C_6 -cyclo-alkyl, which is optionally substituted by halogen and/or alkyl, C_6 - C_{10} -aryl, or C_7 - C_{12} -aralkyl,

the values of n are 0 or 1 independently of one another, and

the values of q are 0, 1, 2, 3 or 4 independently of one another,

N is 0, 1 through 5, and

R^5 and R^6 , independently of one another, signify C_1 - C_4 -alkyl, preferably methyl, or halogen, preferably chlorine and/or bromine,

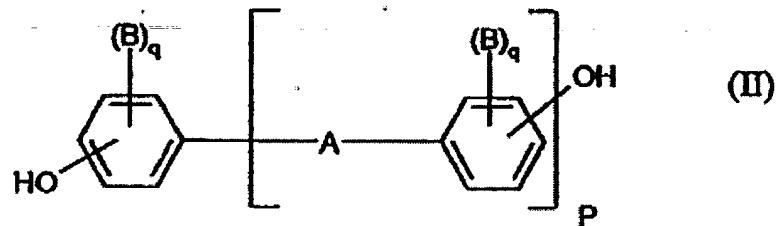
Y signifies C₁-C₇-alkylidene, C₁-C₇-alkylene C₅-C₁₂-cycloalkylene, C₅-C₁₂-cycloalkylidene, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, or -CO-,

E. 0.05 to 5 parts by weight, and preferably 0.1 to 1 part by weight, and especially preferably 0.1 to 0.5 part by weight, of a fluorinated polyolefin,

F. 0.01 to 50 parts by weight, preferably 0.1 to 20 parts by weight, and especially preferably 0.5 to 10 parts by weight, of an extremely fine inorganic particulate powder with an average particle diameter \geq 200 nm.

Component A

Thermoplastic, aromatic polycarbonates that are suitable in accordance with the invention and in accordance with component A are those on the basis of diphenols of formula (II)



in which

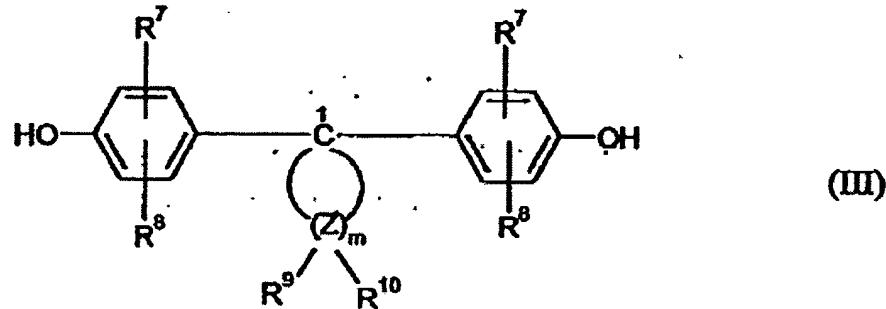
A is a single bond, C₁-C₅-alkylene, C₂-C₅-alkylidene, C₅-C₆-cyclo-alkylidene, -S-, or -SO₂-,

B is chlorine or bromine,

q is 0, 1 or 2, and

p is 1 or 0

or alkyl substituted dihydroxyphenylcycloalkanes of formula (III)



in which

R^7 and R^8 , independently of one another, signify hydrogen, halogen, preferably chlorine or bromine, C_1 - C_8 -alkyl, C_5 - C_6 -cyclo-alkyl, C_6 - C_{10} -aryl, preferably phenyl, and C_7 - C_{12} -aralkyl, preferably phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, especially benzyl,

m is a whole number amounting to 4, 5, 6, or 7, and preferably 4 or 5,

R^9 and R^{10} are individually selectable for each Z and, independently of one another, signify hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl,

and

Z signifies carbon, with the proviso that R^9 and R^{10} simultaneously signify alkyl with at least one atom Z .

Suitable diphenols of formula (II) are e.g. hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-propane, and 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane.

Preferred diphenols of formula (II) are 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)-propane, and 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane.

Preferred diphenols of formula (III) are

1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, and 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentane.

The polycarbonates that are suitable in accordance with the invention are homopolycarbonates as well as copolycarbonates.

Component A can also be a mixture of the thermoplastic polycarbonates that are defined above.

Polycarbonates can be prepared in a known way from diphenols via phosgene using the phase interfacial boundary process, or via phosgene in accordance with the homogeneous phase process, i.e. the so-called pyridine process, whereby their molecular weight can be adjusted in a known way by means of an appropriate quantity of known chain-discontinuation agents.

Suitable chain discontinuation agents are e.g. phenol, p-chlorophenol, p-tert.-butylphenol, or 2,4,6-tribromophenol; and also long chain alkylphenols such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)-phenol in accordance with DE-OS 28 42 005; or a monoalkylphenol or dialkylphenol with a total of 8 to 20 C atoms in the alkyl substituent in accordance with German Patent Application P 35 06 472.2, such as 3,5-di-tert-butylphenol, p-iso-octylphenol, p-tert-octylphenol, p-dodecylphenol, 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol, and 4-(3,5-dimethylheptyl)-phenol.

The quantity of chain discontinuation agents generally amounts to between 0.5 and 10 mol% based on the sum of the diphenols of formulas (II) and/or (III) in question that are used. /4

The polycarbonates A that are suitable in accordance with the invention have average molecular weights ($\langle M_w \rangle$, weight average, as measured e.g. by ultracentrifugation or light scattering) of 10,000 to 200,000, and preferably 20,000 to 80,000.

The polycarbonates A that are suitable in accordance with the invention can be branched in a known manner, preferably by incorporating 0.05 to 2 mol%, based on the sum of the diphenols that are used, of trifunctional compounds or compounds with a degree of functionality in excess of three, e.g. those with three or more phenolic groups.

In addition to bisphenol A homopolycarbonate, preferred polycarbonates are the copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol%, based on the molar sum of the diphenols, of 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane, and the copolycarbonates of bisphenol A with up to 60 mol%, based on the molar sum of the diphenols, of 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane.

The polycarbonate A can be partially or wholly replaced by aromatic polyester carbonates. The aromatic polycarbonates of component A can also contain polysiloxane blocks. Their manufacture is described in e.g. DE-OS 33 34 872 and US Patent 3,821,325.

Component B

Vinyl (co)polymers in accordance with component B that are usable in accordance with invention are those comprising at least one monomer from the series: styrene, α -methylstyrene, and/or nucleus-substituted styrenes, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate (B.1 [sic]) with at least one monomer from the series comprising acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, maleic anhydride, and/or N-substituted maleimides (B.2 [sic]).

C_1 - C_8 -alkyl acrylates or C_1 - C_8 -alkyl methacrylates are esters formed from acrylic acid or methacrylic acid and monohydric alcohols with 1 to 8 C atoms. The methyl, ethyl, and propyl esters of methacrylic acid are especially preferred. Methyl methacrylate is designated as being the especially preferred ester of methacrylic acid.

Thermoplastic (co)polymers with a composition in accordance with component B can form as a secondary product during graft polymerization in order to manufacture component C, and this occurs especially when large quantities of monomer are grafted onto small quantities of the rubber compound. The quantity to be used, in accordance with the invention, of the (co)polymer B does not include these secondary products from the graft polymerization reaction.

The (co)polymers in accordance with component B are resinous and thermoplastic, and they are free from rubber compounds.

The thermoplastic (co)polymers B contain 50 to 98 parts by weight, and preferably 60 to 95 parts by weight, of B.1 and 50 to 2 parts by weight, and preferably 40 to 5 parts by weight, of B.2.

Especially preferred (co)polymers B are those comprising styrene and acrylonitrile and optionally methyl methacrylate, or those comprising α -methylstyrene and acrylonitrile and optionally methyl methacrylate, or those comprising styrene and α -methylstyrene and acrylonitrile and optionally methyl methacrylate.

The styrene/acrylonitrile copolymers in accordance with component B are known and can be manufactured by radical-type polymerization, especially by means of emulsion polymerization, suspension polymerization, solution polymerization, or bulk polymerization. The copolymers in accordance with component B preferably have molecular weights $\langle M_w \rangle$ (weight average, determined by means of light scattering or sedimentation) of between 15,000 and 200,000.

Especially preferred copolymers B in accordance with the invention are randomly assembled copolymers comprising styrene and maleic anhydride that can be manufactured by means of continuous polymerization in the bulk phase or in the solution phase with incomplete reactions starting out from the corresponding monomers.

The proportions of the two components of the randomly assembled styrene/maleic anhydride copolymers that are suitable in accordance with the invention can be varied within wide limits. The preferred maleic anhydride content is 5 to 25 wt%.

The molecular weights (number average $\langle M_n \rangle$) of the randomly assembled styrene/maleic anhydride copolymers that are suitable in accordance with the invention and in accordance with component B can vary over a wide range. The range from 60,000 to 200,000 is preferred. A limiting viscosity of 0.3 to 0.9 (as measured in dimethylformamide at 25°C; in this connection, see: Hoffmann, Krömer, and Kuhn: "Polymeranalytik I" [Polymer analysis I], Stuttgart, 1977, pages 316, et seq.).

Instead of styrene, the vinyl (co)polymers B can also contain nucleus-substituted styrenes such as p-methylstyrene, vinyltoluene, 2,4-dimethylstyrene, and other substituted styrenes such as α -methylstyrene.

Component C

The graft polymers C comprise e.g. graft copolymers with rubber-elastic properties that are obtainable, in essence, from at least 2 of the following monomers: chloroprene, butadiene-1,3, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate, and (meth)acrylate esters with 1 to 18 C atoms in the alcohol component; i.e. polymers such as those that are described in e.g. "Methoden der Organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry]

(Houben-Weyl), Volume 14/1, Georg Thieme Publishing Company, Stuttgart 1961, pages 393-406, and by C.B. Bucknall in "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London, 1977. Preferred polymers C are partially cross-linked, and possess gel contents of more than 20 wt%, and preferably more than 40 wt%, and especially more than 60 wt%.

Preferred graft polymers C comprise graft polymers comprising:

C.1 5 to 95 parts by weight, and preferably 30 to 80 parts by weight, of a mixture comprising

C.1.1 50 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, methyl nucleus-substituted styrene, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, especially methyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, especially methyl methacrylate, or mixtures of these compounds, and

C.1.2 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 -alkyl methacrylates, especially methyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, especially methacrylate, maleic anhydride, C_1 - C_4 -alkyl-N-substituted maleimides, or phenyl-N-substituted maleimides or mixtures of these compounds, onto

C.2 5 to 95 parts by weight, and preferably 20 to 70 parts by weight, of a polymer with a glass transition temperature below -10°C. /5

Preferred graft polymers C are e.g. the polybutadienes, butadiene/styrene copolymers, and acrylate rubber compounds that are grafted with e.g. styrene, and/or acrylonitrile, and/or alkyl (meth)acrylate esters; i.e. copolymers of the type that are described in DE-OS 16 94 173 (= US Patent 3,564,077); or polybutadienes, butadiene/styrene, or butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutenes, or polyisoprenes that are grafted with alkyl acrylate esters, alkyl methacrylate esters, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene, and/or alkylstyrenes as described in e.g. DE-OS 23 48 377 (= US Patent 3,919,353).

Especially preferred polymers C are e.g. ABS polymers as described in e.g. DE-OS 20 35 390 (= US Patent 3,644,574), or in DE-OS 22 48 242 (= GB Patent 1,409,275).

Especially preferred graft polymers C are graft polymers that are obtainable as a result of the graft reaction of

I. 10 to 70 wt%, and preferably 15 to 50 wt%, and especially 20 to 40 wt%, based on the graft product, of at least one (meth)acrylate ester, or 10 to 70 wt%, and preferably 15 to 50 wt%, and especially 20 to 40 wt%, of a mixture comprising 10 to 50 wt%, and preferably 20 to 35 wt%, based on the mixture, of acrylonitrile or (meth)acrylate esters, and 50 to 90 wt%, and preferably 65 to 80 wt%, based on the mixture, of styrene onto

II. 30 to 90 wt%, and preferably 50 to 85 wt%, and especially 60 to 80 wt%, based on the graft product, of a butadiene polymer with at least 50 wt%, based on II, of butadiene residues as the graft substrate,

whereby the gel proportion of the graft substrate II preferably amounts to at least 70 wt% (measured in toluene), and the degree of grafting G amounts to 0.15 to 0.55, and the average particle diameter d_{50} of the graft polymer amounts to 0.05 to 2 μm , and preferably 0.1 to 0.6 μm .

The (meth)acrylate esters I are esters formed from acrylic acid or methacrylic acid and monohydric alcohols with 1 to 18 C atoms. The methyl, ethyl, and propyl esters of methacrylic acid are especially preferred.

In addition to butadiene residues, the graft substrate II can contain up to 50 wt%, based on II, of residues of other ethylenically unsaturated monomers such as styrene, acrylonitrile, esters of acrylic or methacrylic acid with 1 to 4 C atoms in the alcohol component (such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate), vinyl esters, and/or vinyl ethers. The preferred graft substrate II consists of pure polybutadiene.

The degree of grafting G designates the ratio by weight of the graft monomer, which is grafted on, relative to the graft substrate, and it is dimensionless.

The average particle size d_{50} is the diameter above and below which 50 wt% of the particles are to be found in each case. It can be determined by means of ultracentrifugation (W. Scholtan, H. Lange: *Kolloid Z.*, and *Z. Polymere* 250 (1972), 782-796).

Especially preferred graft polymers C are also e.g. graft polymers comprising

a) as the graft substrate, 20 to 90 wt%, based on C, of an acrylate rubber compound with a glass transition temperature below -20°C, and

b) as the graft substrate, 10 to 80 wt%, based on C, of at least one polymerizable, ethylenically unsaturated monomer (see C.1).

The acrylate rubber compounds (a) of the polymers C are preferably polymers comprising alkyl acrylate esters with, optionally, up to 40 wt%, based on (a), of other polymerizable, ethylenically unsaturated monomers. The C₁-C₈-alkyl esters, e.g. the methyl esters, ethyl esters, n-butyl esters, n-octyl esters, and 2-ethylhexyl esters, along with the halogeno-alkyl esters, preferably the halogeno-C₁-C₈-alkyl esters such as chloroethyl acrylate, as well as mixtures of these monomers, are included among the preferred polymerizable acrylate esters.

Monomers with more than one polymerizable double bond can be copolymerized for cross-linking [purposes]. Preferred examples of cross-linking monomers are esters formed from unsaturated monocarboxylic acids with 3 to 8 C atoms, and unsaturated monohydric alcohols with 3 to 12 C atoms, or saturated polyols with 2 to 4 OH groups and 2 to 20 C atoms, such as e.g. ethylene glycol dimethacrylate and allyl methacrylate; multiple unsaturated heterocyclic compounds, such as e.g. trivinyl cyanurate and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds, such as divinylbenzenes and trivinylbenzenes, and also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred cross-linking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate, and heterocyclic compounds that have at least 3 ethylenically unsaturated groups.

Especially preferred cross-linking monomers are the following cyclic monomers: triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, trivinyl cyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, and the triallylbenzenes.

The quantity of cross-linking monomers preferably amounts to 0.02 to 5 wt%, and especially 0.05 to 2 wt%, based on the graft substrate (a).

In the case of the cyclic cross-linking monomers with at least 3 ethylenically unsaturated groups, it is advantageous to limit their quantity to less than 1 wt% of the graft substrate (a).

"Other" preferred polymerizable ethylenically unsaturated monomers which, in addition to the acrylate esters, can optionally serve for the preparation of the graft substrate (a) are e.g. acrylonitrile, styrene, α -methylstyrene, acrylamides, vinyl C₁-C₆-alkyl ethers, methyl methacrylate, and butadiene. Preferred acrylate rubber compounds as the graft substrate (a) are emulsion polymers that have a gel content of at least 60 wt%.

Further suitable graft substrates are silicone rubber compounds with graft-active positions as are described in the unexamined German Patents DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540, and DE-OS 36 31 539.

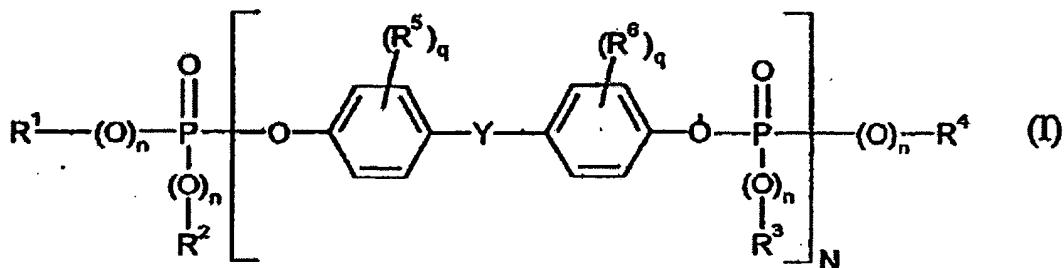
The gel content of the graft substrate (a) is determined at 25°C in dimethylformamide (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: "Polymeranalytik I und II" [Polymer analysis I and II], Georg Thieme Publishing Company, Stuttgart, 1977).

Since, as is known, the graft monomers are not absolutely fully grafted onto the graft substrate during the grafting reaction, the term graft polymers C in accordance with the invention is to be understood to mean those products that are obtained via the polymerization of graft monomers in the presence of the graft substrate.

/6

Component D

The molding compositions in accordance with the invention contain phosphorus compounds in accordance with formula (I) as flame protection agents,



in which the residues have the above mentioned meanings.

The phosphorus compounds that are suitable in accordance with the invention and in accordance with component D are generally known (see e.g. "Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], Volume 18, page 301 et seq., 1979; Houben-Weyl: "Methoden der Organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry], Volume 12/1, page 43; Beilstein: Volume 6, page 177). Preferred substituents R¹ to R⁴ comprise methyl, butyl, octyl, chloroethyl, 2-chloropropyl, 2,3-dibromopropyl, phenyl, cresyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl, and pentabromophenyl. Methyl, ethyl, butyl, phenyl, and naphthyl are especially preferred.

The aromatic groups R¹, R², R³ and R⁴ can be substituted with halogen and/or C₁-C₄-alkyl. Cresyl, phenyl, xlenyl, propylphenyl or butylphenyl as well as the brominated and chlorinated derivatives thereof are especially preferred aryl residues.

R⁵ and R⁶, independently of one another, preferably signify methyl or bromine.

Y preferably stands for C₁-C₇-alkylene, especially isopropylidene or methylene.

The values of n in formula (I) can be 0 or 1 independently of one another, and n is preferably equal to 1.

q can be 0, 1, 2, 3 or 4, and q is preferably equal to 0, 1, or 2.

N can take on values of 0.1 through 5, and preferably 0.3 through 2. Mixtures of different phosphates can also be used as component D in accordance with the invention. In this case, N has an average value of 0.1 through 5, and preferably 0.3 through 2. Monophosphorus compounds can also be contained in this mixture as the phosphorus compounds (N=O).

Monophosphorus compounds in accordance with formula (I) with N 0) are preferably tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted aryl phosphates, dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, diethyl phenylphosphonate, and triphenylphosphine oxide.

Component E

The fluorinated polyolefins E are high molecular weight compounds, and have glass transition temperatures of more than -30°C, and generally more than 100°C. Their fluorine contents preferably amount to 65 to 76 wt%, and especially 70 to 76 wt%. Their average particle diameters d₅₀ generally amount to 0.05 to 1,000 µm and preferably 0.08 to 20 µm. In general, the fluorinated polyolefins E have a density of 1.2 to 2.3 g/cm³.

Preferred fluorinated polyolefins E are polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene, and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers.

The fluorinated polyolefins are known (see "Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pages 484 to 494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Volume 13, 1970, pages 623 to 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 to 1971, Volume 47, No. 10 A, October 1970, McGraw Hill, Inc., New York, pages 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 to 1976, October 1975, Volume 52, No. 10 A, McGraw Hill, Inc., New York, pages 27, 28 and 472; and US Patents 3,671,487, 3,723,373, and 3,838,092).

They can be prepared in accordance with known processes such as e.g. via the polymerization of tetrafluoroethylene in an aqueous medium using a free radical generating catalyst, such as e.g. sodium peroxydisulfate, potassium peroxydisulfate, or ammonium peroxydisulfate, at pressures of 7 to 71 kg/cm², and at temperatures of 0 to 200°C, and preferably at temperatures of 20 to 100°C. (For further details see e.g. US Patent 2,393,967). Depending on the type of application, the density of these materials can be between 1.2 and 2.3 g/cm³, and the average particle size is between 0.05 and 1,000 µm.

The preferred fluorinated polymers E are tetrafluoroethylene polymers. They have average particle diameters of 0.05 to 20 µm, and preferably 0.08 to 10 µm, and a density of 1.2 to 1.9 g/cm³, and are preferably used in the form of a coagulated mixture comprising emulsions of the tetrafluoroethylene polymers E and emulsions of the graft polymers C.

Suitable fluorinated polyolefins E that are usable in powder form are tetrafluoroethylene polymers with particle diameters of 100 to 1,000 µm, and densities of 2.0 to 2.3 g/cm³.

In order to prepare a coagulated mixture comprising C and E, an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer C with average diameters of the latex particles of 0.05 to 2 µm, and especially 0.1 to 0.6 µm, is first mixed with a fine particulate emulsion of a tetrafluoroethylene polymer E in water with average particle diameters of 0.05 to 20 µm, and especially 0.08 to 10 µm; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions usually have solid contents of 30 to 70 wt%, and especially 50 to 60 wt%. The emulsions of the graft polymers C have solids contents of 25 to 50 wt%, and preferably 30 to 45 wt%.

The specification of the quantities in the description of component C does not include the proportion of the graft polymer in the coagulated mixture comprising the graft polymer and the fluorinated polyolefins.

The ratio by weight of the graft polymer C relative to the tetrafluoroethylene polymer E in the emulsion mixture is 95:5 to 60:40. The emulsion mixture is then coagulated in a known way, e.g. by spray drying, freeze drying, or coagulation via the addition of inorganic or organic salts, acids, bases, or organic solvents that are miscible with water, such as alcohols and ketones, at temperatures of preferably 20 to 150°C, and especially 50 to 100°C. If required, drying can take place at 50 to 200°C, and preferably 70 to 100°C.

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are conventional commercial products, and are supplied by the DuPont company as Teflon® 30 N.

Component F

Extremely fine particulate compounds in accordance with component F comprise compounds of one or more metals of main groups 1 through 5 and subgroups 1 through 8 of the periodic system, preferably main groups 2 through 5 and subgroups 4 through 8, and especially preferably main groups 3 through 5 and subgroups 4 through 8, with the elements oxygen, sulfur, boron, phosphorus, carbon, nitrogen, hydrogen, or silicon.

Preferred compounds are e.g. oxides, hydroxides, hydrated oxides, sulfates, sulfites, sulfides, carbonates, carbides, nitrates, nitrites, nitrides, borates, silicates, phosphates, hydrides, phosphites, or phosphonates.

Especially suitable, extremely finely particulate inorganic compounds are e.g. TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, iron oxides, NaSO₄ [sic; Na₂SO₄?], BaSO₄, vanadium oxides, zinc borate, silicates such as Al silicates, Mg silicates, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional silicates. mixtures and doped compounds are also usable. Moreover, these nano-scale particles can also be surface-modified with organic molecules μm [sic; in order] to achieve better compatibility with the polymers. Hydrophobic or hydrophilic surfaces can be produced in this way.

The average particle diameters are smaller than or equal to 200 nm, and preferably smaller than or equal to 150 nm, and especially 1 to 100 nm.

The particle size and particle diameter always signify the average particle diameter d_{50} as determined by means of ultracentrifugation in accordance with the method of W. Scholtan, et al.: Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972), pages 782 through 796.

The inorganic compounds can be present in the form of powders, pastes, sols, dispersions or suspensions. Powders can be obtained by precipitation from dispersions, sols or suspensions.

The powders can be incorporated into the thermoplastic materials in accordance with conventional processes, e.g. direct kneading or extruding the components of the molding composition and the extremely fine particulate inorganic powders. The manufacture of a master batch, e.g. with flame protection additives, other additives, monomers, solvents, in component A, or the co-precipitation of dispersions of components B or C with dispersions, suspensions, pastes, or sols of the extremely fine particulate inorganic materials, represent preferred processes.

The molding compositions in accordance with the invention can contain conventional additives, such as lubricants, mold release agents, nucleating agents, antistatic agents, stabilizers, fillers, and reinforcing agents as well as dyes and pigments.

The filled or reinforced molding compositions can contain up to 60 wt%, and preferably 10 to 40 wt%, based on the filled or reinforced molding composition, of fillers and/or reinforcing agents. Preferred reinforcing agents are glass fibers. Preferred fillers that can also act in a reinforcing manner are glass spheres, mica, silicates, quartz, talcum, titanium dioxide, and wollastonite.

The molding compositions in accordance with the invention that comprise components A through F and, optionally, further known additions, such as stabilizers, dyes, pigments, lubricants, mold release agents, fillers, reinforcing agents, nucleating agents, and antistatic agents, are prepared by mixing the components in a known way, and then melt compounding or melt extruding them at temperatures of 200°C to 330°C in conventional devices, such as internal kneading machines, extruders, and double shaft worm-gear units, whereby component E is preferably used in the form of the aforementioned coagulated mixture.

The molding compositions in accordance with the invention can optionally contain flame protection agents that are different from the compounds of formula (I) in a quantity of up to 20 parts by weight. Synergistically acting flame protection agents are preferred. The following are mentioned, by way of example, as additional flame protection agents: organic halogen compounds such as decabromobisphenyl ether, tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds such as ammonium bromide, nitrogen compounds such as melamine, melamine/formaldehyde resins, or siloxane compounds. The molding compositions in accordance with the invention can optionally contain inorganic substances that deviate from the inorganic compounds F such as e.g. inorganic hydroxide compounds such as Mg hydroxide, Al hydroxide, inorganic compounds such as aluminum oxide, antimony oxide, barium metaborate, hydroxo-antimonite, zirconium oxide, zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdate, zinc borate, ammonium borate, barium metaborate, and tin oxide.

Thus a subject of the present invention is also a process for the preparation of thermoplastic molding compositions comprising the components A through F together, optionally, with stabilizers, dyes, pigments, lubricants, mold release agents, fillers, reinforcing agents, nucleating agents, and antistatic agents, whereby this process is characterized by the feature that the components and additives are mixed together, and then melt compounded or melt extruded at temperatures of 200 to 300°C in conventional devices, whereby component E is preferably used in the form of a coagulated mixture with component C.

The mixing together of the individual components can take place in a known way either successively or simultaneously, namely at approximately 20°C (room temperature), or at an elevated temperature.

The molding compositions of the present invention can be used for the manufacture of molded objects of any type. In particular, molded objects can be manufactured by injection

molding. Examples of molded objects that are capable of being manufactured are: housing components of any type, e.g. for domestic appliances, such as juice presses, coffee machines, mixers, or for office machines, such as computers, printers, monitors, or cover plates for the construction sector, and components for the automobile sector. They are also used in the electrical engineering sector because they have very good electrical properties.

The molding compositions are especially suitable for the manufacture of thin-walled, molded components (e.g. data processing housing components) where especially stringent demands are set for the notched bar impact strength and the tensile tear resistance of the plastics that are used.

A further form of processing is the manufacture of molded objects by blow molding or by molding at ambient temperatures from pre-manufactured sheets or foils.

Examples

Component A

Polycarbonate on the basis of bisphenol A with a relative viscosity in solution of 1.26 to 1.28 as measured in methylene chloride at 25°C and at a concentration of 0.5 g/100 mL.

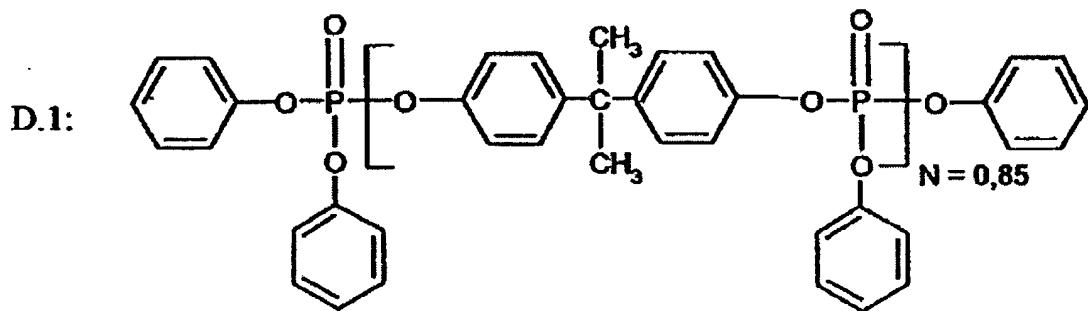
Component B

Styrene/acrylonitrile copolymer with a styrene/acrylonitrile nitrile ratio of 72:28 and a limiting viscosity of 0.55 dL/g (as measured in dimethylformamide at 20°C).

Component C

A graft polymer of 45 parts by weight of styrene and acrylonitrile in the ratio of 72:28 onto 55 parts by weight of a particulate cross-linked polybutadiene rubber compound (average particle diameter $d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$) that is prepared by emulsion polymerization.

Component D



D.2: triphenyl phosphate (Disflamoll[®]) (TPP) from the Bayer AG company, Leverkusen, Germany.

D.3: Fyrolflex RDP, from the Akzo company, on the basis of m-phenylene-bis-(diphenyl phosphate)

Component E

Tetrafluoroethylene polymer in the form of a coagulated mixture comprising a SAN graft polymer emulsion in water in accordance with component C, and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The ratio by weight of the graft polymer C relative to the tetrafluoroethylene polymer E in the mixture is 90 wt% to 10 wt%. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt%, and the average particle diameter is between 0.05 and 0.5 µm. The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt%, and an average latex particle diameter of 0.4 µm.

Preparation of E

The emulsion comprising the tetrafluoroethylene polymer (Teflon 30 N from the DuPont company) is mixed with the emulsion comprising the SAN graft polymer C, and stabilized with 1.8 wt%, based on the solid polymer, of phenolic antioxidants. The mixture is coagulated at 85 to 95°C via an aqueous solution of MgSO₄ (Epsom salt) and acetic acid at pH 4 to 5, and then filtered and washed until it is virtually free of electrolytes, and then it is freed from most of the water by centrifugation, and then dried at 100°C to give a powder. This powder can then be compounded with the additional components in the devices that have been described.

Component F

Use is made of Pural 200, an aluminum oxide/hydroxide (Condea company, Hamburg, Germany), as the extremely fine particulate inorganic compound. The average particle size of the material amounts to approximately 50 nm.

Manufacture and testing of the molding compositions in accordance with the invention

The mixing of the components A through F takes place in a 3 L internal kneading machine. The molded objects are manufactured in an injection molding machine of the Arburg 270E type at 260°C.

The tensile tear characteristics are examined using rods with dimensions of 80 x 10 x 4 mm: composition temperature 260°C. A mixture comprising 60 vol% of toluene and 40 vol% isopropanol is used as the test medium. The test objects are pre-expanded by means of a circular arc template (pre-expansion 1.2 to 2.4%), and stored in the test medium at room temperature.

The tensile tear characteristics are evaluated via tear formation as a function of the pre-expansion, or via fracture as a function of the time of exposure in the test medium.

The flame test takes place in accordance with UL 94/IEC 707FV.

The determination of the notched bar impact strength a_k takes place at room temperature in accordance with the ISO 180 1A method using rods with dimensions of 80 x 10 x 4 mm.

The determination of the thermal shape-stability takes place using the Vicat B method in accordance with DIN 53 460.

The composition of the materials that were examined, and the data that were obtained are summarized in the following Table 1.

Table

① Beispiele	1	2	3	4	5
	② Vergleich	Vergleich	Vergleich		
③ Komponenten: [Gew.-Teile]					
A	67,0	67,0	67,0	67,0	67,0
B	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
C	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
D.1	12,0	-	-	12,0	14,0
D.2	-	12,0	-	-	-
D.3	-	-	12,0	-	-
E	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
F	-	-	-	1,0	1,0
④ Eigenschaften:					
Vicat B 120 [°C]	103	88	94	103	108
a_k (kJ/m ²)	43	37	33	44	48
⑤ ESC-Verhalten					
2,4 %	BR5:00			BR5:50	BR7:00
1,8 %			BR4:30		
1,6 %		BR4:00			
UL 94 V 1,6 mm	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0

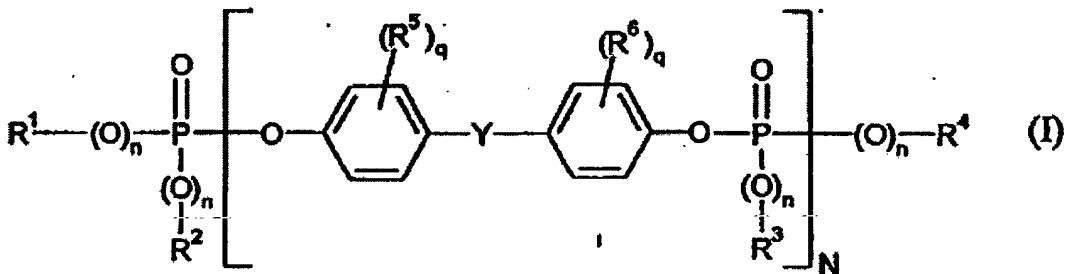
Key:

- 1 Examples
- 2 Comparative [example]
- 3 Components:
[parts by weight]
- 4 Properties
- 5 ESC characteristics

It is seen from the table that Comparative Example 1, which contains component D.1 as the flame protection system, exhibits better mechanical properties than the Comparative Examples 2 and 3, which contain the components D.2 and D.3 as the flame protection agents, but it exhibits disadvantages in terms of its flame protection characteristics (V2). This disadvantage is compensated for only through the addition of the extremely fine particulate inorganic material (Examples 4 and 5). The mechanical properties, such as notched bar impact strength and the tensile tear characteristics of Examples 4 and 5 in accordance with the invention, are also clearly improved. The examples in accordance with the invention show the favorable combination of properties that is being striven for, namely that of flame resistance, mechanical properties, and high thermal shape-stability.

Claims

1. Flame resistant, thermoplastic molding compositions that contain
 - A. 40 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate,
 - B. 0 to 50 parts by weight of a vinyl copolymer,
 - C. 0.5 to 60 parts by weight of a graft polymer,
 - D. 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound of formula (I)



in which

R¹, R², R³, and R⁴, independently of one another, signify C₁-C₈-alkyl, which is optionally substituted by halogen, C₅-C₆-cyclo-alkyl, which is optionally substituted by halogen and/or alkyl, C₆-C₁₀-aryl, or C₇-C₁₂-aralkyl,

the values of n are 0 or 1 independently of one another, and

the values of q are 0, 1, 2, 3 or 4 independently of one another,

N is 0, 1 through 5, and

R⁵ and R⁶, independently of one another, signify C₁-C₄-alkyl, preferably methyl, or halogen, preferably chlorine and/or bromine,

Y signifies C₁-C₇-alkylidene, C₁-C₇-alkylene C₅-C₁₂-cycloalkylene, C₅-C₁₂-cycloalkylidene, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, or -CO-,

E. 9.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin,

F. 0.1 to 50 parts by weight of an extremely fine particular powder with an average particle diameter of ≤ 200 nm.

2. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing compounds of main groups 1 through 5 and subgroups 1 through 8 of the periodic system with the element oxygen, sulfur, boron, carbon, phosphorus, nitrogen, hydrogen, or silicon.

3. Molding compositions in accordance with the preceding claims in which the component F is selected from at least one of the compounds TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, zinc borate, NaSO₄ [sic; Na₂SO₄?], BaSO₄, vanadium oxides, zinc borate [sic], silicates.

4. Molding compositions in accordance with the preceding claims in which the average particle diameter of component F is smaller than or equal to 150 nm.

5. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing 50 to 95 parts by weight of an aromatic polycarbonate A.

6. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing graft polymers C that are prepared via the copolymerization of 5 to 95 parts by weight of a mixture comprising 50 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, halogen-substituted or alkyl nucleus-substituted styrene, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, or mixtures of these compounds, and 50 [sic; 5?] to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, maleic anhydride, C_1 - C_4 -alkyl-N-substituted maleimide, or phenyl-N-substituted maleimide, or mixtures of these compounds, onto 5 to 95 parts by weight of a rubber compound with a glass transition temperature below -10°C.

7. Molding compositions in accordance with Claim 1, whereby N in formula (I) has a value from 0.3 to 2.

8. Molding compositions in accordance with Claim 1, whereby Y in formula (I) represents a methylene residue, or an isopropylidene residue.

9. Molding compositions in accordance with Claim 1, whereby the phosphorus compound of formula (I) is selected from the group comprising tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted aryl phosphates, dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, diethyl phenylphosphonate, triphenylphosphine oxide, tricresylphosphine oxide, and/or m-phenylene-bis(diphenyl) phosphate.

10. Molding compositions in accordance with Claims 1 through 9, characterized by the feature that they contain 0.01 to 20 wt%, based on the total molding composition, of at least one additional flame protection agent that is different from component D.

11. Molding compositions in accordance with one of the preceding claims, containing a diene rubber compound, an acrylate rubber compound, a silicone rubber compound, or an ethylene/propylene/diene rubber compound as the graft substrate C.2.

12. Molding compositions in accordance with one of the Claims 1 through 12, whereby they contain at least one addition from the group comprising stabilizers, pigments, mold-release agents, flow promoting agents, and/or antistatic agents.

13. Use of the molding compositions in accordance with one of the preceding claims for the manufacture of molded objects.

14. Molded objects that are manufactured from molding compositions in accordance with one of the preceding claims.



**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 197 34 661 A 1

① Aktenzeichen: 197 34 661.8
② Anmeldetag: 11. 8. 97
③ Offenlegungstag: 18. 2. 99

51 Int. Cl. 6:
C 08 L 69/00
C 08 L 25/04
C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 L 27/12
C 08 K 3/20
C 08 J 5/00
// C08L 33/04,33/20

DE 19734661 A1

⑦ Anmelder:

72 Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE;
Wittmann, Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Zobel,
Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Keller, Bernd,
47608 Geldern, DE; Alberts, Heinrich, Dr., 51519
Odenwald, DE

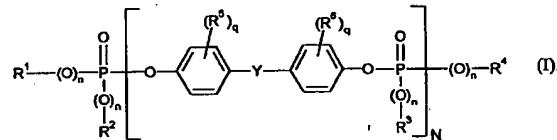
PTO 2003-3383

S.T.I.C. Translations Branch

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Flammwidrige, spannungsrißbeständige Polycarbonat ABS-Formmassen

57 Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthal-
tend Polycarbonat, Vinyl(co)polymerisat, Propfpolymeri-
sat, fluoriertes Polyolefin, feinstteiliges anorganisches
Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser ≤ 200
nm und Phosphorverbindungen der Formel (I)



DE 19734661 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen, enthaltend Phosphat-Verbindungen und anorganische Materialien, die ausgezeichnete Spannungsrißbeständigkeit haben.

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Ppropfcopolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings können Defizite bei der Spannungsrißbeständigkeit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammeschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z. B. dem Verarbeitungsprozeß gegenüber.

Disphosphate sind als Flammeschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxychlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Disphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammeschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats zu Polycarbonat-Formmassen.

In EP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammeschutzadditive beschrieben. In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Ppropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammeschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

In EP-A 0 767 204 werden flammwidrige Polyphenylenoxid- (PPO)- bzw. Polycarbonat-Mischungen beschrieben, die eine Mischung aus Oligophosphaten (Typ Bisphenol A (BPA)-Oligophosphat) und Monophosphaten als Flammeschutzmittel enthalten. Hohe Gehalte an Flammeschutzmittel führen zu nachteiligen mechanischen Eigenschaften und reduzierter Wärmeformbeständigkeit.

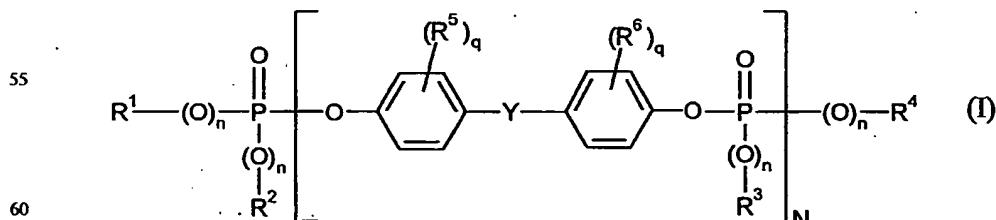
EP-A 0 611 798 und WO 96/27600 beschreiben Formmassen, die neben Polycarbonat oligomere, endständig alkylierte Phosphorsäureester vom BPA-Typ enthalten. Aufgrund der Alkylierung sind zur Erzielung eines wirksamen Flammeschutzes hohe Anteile notwendig, was für viele anwendungstechnische Eigenschaften sehr nachteilig ist.

In EP-A 0 754 531 werden verstärkte PC/ABS-Formmassen beschrieben, die für Präzisionsteile geeignet sind. Als Flammeschutzmittel werden unter anderem auch Oligophosphate des BPA-Typs verwendet. Die hohen Füllstoffanteile wirken sich sehr nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften aus.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen eine ausgezeichnete Spannungsrißbeständigkeit und Kerbschlagzähigkeit sowie eine hohe Wärmeformbeständigkeit haben, wenn sie eine Additiv-Kombination aus einer speziellen Phosphorverbindung sowie einer synergistisch wirkenden Menge eines oder mehrerer anorganischer Materialien enthalten. Eine besonders günstige Eigenschaftskombination wird erreicht, wenn sich die Phosphorverbindung aus Bisphenol A-Einheiten aufbaut. Diese Formmassen eignen sich insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Formteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo hohe Verarbeitungstemperaturen und Drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

- A. 40 bis 98 Gew.-Teilen, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-Teilen eines aromatischen Polycarbonats,
- B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-Teile, eines Vinyl-(Co)-polymerisats aus wenigstens einem Monomeren ausgewählt aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, C_1 - C_8 -Alkylacrylaten mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, C_1 - C_8 -Alkylacrylaten, Maleinsäureanhydrid, N-substituierten Maleimiden,
- C. 0,5 bis 60 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teilen eines Ppropfpolymerisats,
- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



worin
 R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl, n unabhängig voneinander 0 oder 1,
 q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,
 N 0, 1 bis 5 und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom bedeuten,
 Y C_1 - C_7 -Alkylen, C_1 - C_7 -Alkyliden, C_5 - C_{12} -Cycloalkylen, C_5 - C_{12} -Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- bedeutet,
 E. 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen eines fluorierten Polyolefins,
 F. 0,01 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-Teile feinstteiliges anorganisches Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser ≥ 200 nm.

Die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E+F ergibt 100.

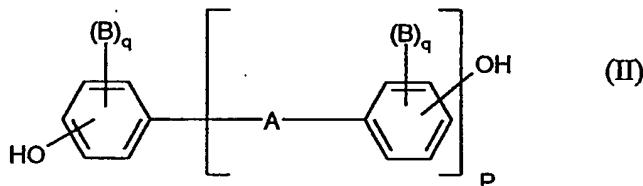
5

10

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)

15

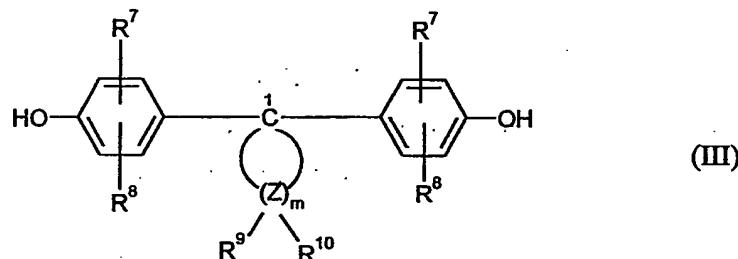


20

worin
 A eine Einfachbindung C_1 - C_5 -Alkylen, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂-,
 B Chlor, Brom,
 q 0, 1 oder 2 und
 p 1 oder 0 sind,
 oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III),

25

30



35

40

worin
 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl, in eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,
 R⁹ und R¹⁰ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, und

45

Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R⁹ und R¹⁰ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

50

Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxy-phenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

55

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

60

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

55

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach den Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

60

Geeignete Kettenabbrecher sind z. B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 35 06 472.2 wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

65

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der je-

weils eingesetzten Diphenole der Formeln (II) und/oder (III).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w), Gewichtsmittel, gemessen z. B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als drei-funktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyestercarbonate ersetzt werden. Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielweise in der DE-OS 33 34 872 und in der US-PS 3 821 325 beschrieben.

15

Komponente B

Erfindungsgemäß einsetzbare Vinyl-(Co)polymerisate gemäß Komponente B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituierten Styrolen, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituierte Maleinimide (B.2).

C_1 - C_8 -Alkylacrylate bzw. C_1 - C_8 -Alkylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylsäureester wird Methylmethacrylat genannt.

Thermoplastische (Co)polymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente B können bei der Ppropf-polymerisation zur Herstellung der Komponente C als Nebenprodukt entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an (Co)polymerisat B bezieht diese Nebenprodukte der Ppropf-polymerisation nicht mit ein.

Die (Co)polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Die thermoplastischen (Co)polymerisate B enthalten 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teile B.1 und 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teile B.2.

Besonders bevorzugte (Co)polymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäß Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316ff.).

Anstelle von Styrol können die Vinyl(Co)polymerisate B auch kernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole wie α -Methylstyrol enthalten.

50

Komponente C

Die Ppropf-polymerisate C umfassen z. B. Ppropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropan, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/I, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C. B. Bucknall, "Thoughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

60 Bevorzugte Ppropf-polymerisate C umfassen Ppropf-polymerisate aus:

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

DE 197 34 661 A 1

C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Bevorzogene Ppropolymerisate C sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (=US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (=US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. ABS-Polymerisate, wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (=GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Ppropolymerisate C sind Ppropolymerisate, die durch Ppropfreaktion von

I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Ppropprodukt, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Ppropprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Ppropgrundlage

erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Ppropgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Ppropgrad G 0, 15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Ppropolymerisats 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm betragen.

(Meth)-Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Ppropgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Ppropgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Der Ppropgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepropften Ppropmonomeren zur Ppropgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. auch Ppropolymerisate aus

a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Ppropgrundlage und

b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren (vgl. C.1) als Ppropmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomerer. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacyloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugt "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropgrundlage (a) dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Ppropgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Ppropgrundlagen sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in Offenlegungsschriften DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Ppropgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Ppropgrundlage auf-

DE 197 34 661 A 1

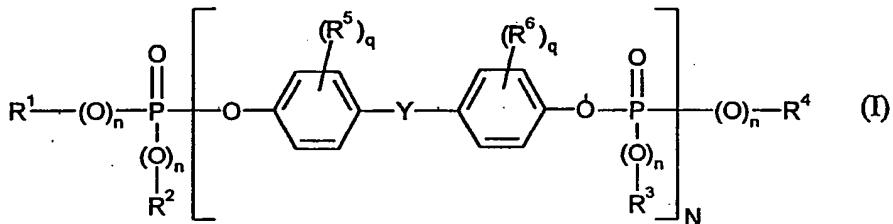
gepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Ppropfpolymerisation C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Ppropfmonomeren in Gegenwart der Ppropfgrundlage gewonnen werden.

Komponente D

5

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammeschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (I),

10



15

in der die Reste die o.g. Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R¹ bis R⁴ umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl und Naphthyl.

Die aromatischen Gruppen R¹, R², R³ und R⁴ können mit Halogenen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

20

R⁵ und R⁶ bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Brom.

Y steht vorzugsweise für C₁-C₇-Alkylen, insbesondere für Isopropyliden oder Methylen.

25

n in der Formel (I) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

30

q kann 0, 1, 2, 3 oder 4 sein, vorzugsweise ist q 0, 1 oder 2.

35

N kann Werte von 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,3 bis 2 einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 2. In diesem Gemisch können als Phosphorverbindungen auch Monophosphorverbindungen enthalten sein (N=O).

40

Monophosphorverbindungen gemäß Formel (I) mit N 0 sind vorzugsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester und Triphenylphosphinoxid.

45

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C. Ihre Fluorgehalte betragen vorzugsweise 65 bis 76, insbesondere 70 bis 76 Gew.-%. Ihre mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ betragen im allgemeinen 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 µm. Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³.

Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate.

Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drücken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe z. B. US-Patent 2 393 967.) Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 µm liegen.

Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate. Sie haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate C eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C und E wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetraethylenpolymerisates E in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise

DE 197 34 661 A 1

Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pfropfpolymerisate C besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pfropfpolymerisats in der koagulierten Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95 : 5 bis 60 : 40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Eigene Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Komponente F

Feinstteilige anorganische Verbindungen gemäß Komponente F bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1 bis 5. Hauptgruppe und 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Silicium.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, NaSO₄, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikat, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Des Weiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen überflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammeschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Komponenten B oder C mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfundengemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfundengemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis F und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die erfundengemäßen Formmassen können gegebenenfalls von Verbindungen der Formel (I) verschiedene Flammeschutzmittel in einer Menge bis zu 20 Gew.-Teilen enthalten. Bevorzugt sind synergistisch wirkende Flammeschutzmittel. Beispielsweise werden als weitere Flammeschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze oder Siloxanverbindungen genannt. Die erfundengemäßen Formmassen können gegebenenfalls von den anorganischen Verbindungen F abweichende anorganische Substanzen enthalten wie beispielsweise anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxid, Antimoneoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-oxid, Zirkon-hydroxid, Molybdänoxid, Ammonium-molybdat, Zink-borat, Ammonium-borat, Barium-metaborat und Zinnoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis F sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten und Zusatzstoffe nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 300°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente C eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörpern durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Ge-

DE 197 34 661 A 1

häuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpumpen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Computer, Drucker, Monitore oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

5 Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z. B. Datentechnik-Gehäuse), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

10

Beispiele

Komponente A

15 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

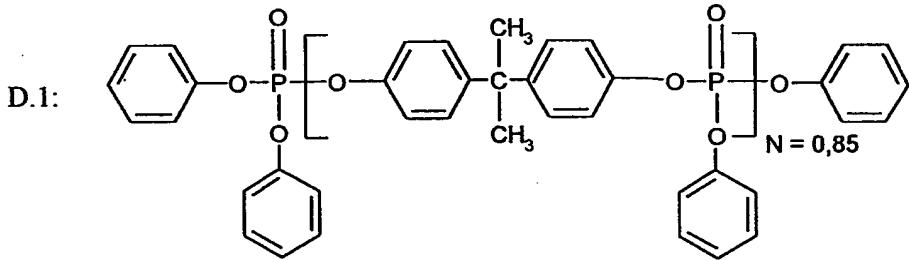
20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente C

25 Pfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72 : 28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente D

30



D.2: Triphenylphosphat (Disflamoll®) (TPP) der Firma Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

D.3: Fyrolflex RDP der Firma Akzo auf Basis m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat).

Komponente E

50 Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 μm .

Herstellung von E

55

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfpolymerisats C vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der 60 Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoudiert werden.

Komponente F

65 Als feinstteilige anorganische Verbindung wird Pural 200, ein Aluminiumoxid-hydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland), eingesetzt. Die mittlere Teilchengröße des Materials beträgt ca. 50 nm.

DE 197 34 661 A 1

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis F erfolgt auf einem 3-l-Innenkneter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt. 5

Das Spannungsrißverhalten wird an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm, Massetemperatur 260°C untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung 1,2 bis 2,4%) und bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung in Abhängigkeit von der Vordehnung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

Der Flammtest erfolgt nach UL 94/IEC 707FV. 10

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460. 15

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle

Beispiele	1	2	3	4	5		
	Vergleich	Vergleich	Vergleich				
Komponenten:							
[Gew.-Teile]							
A	67,0	67,0	67,0	67,0	67,0		
B	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5		
C	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0		
D.1	12,0	-	-	12,0	14,0		
D.2	-	12,0	-	-	-		
D.3	-	-	12,0	-	-		
E	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5		
F	-	-	-	1,0	1,0		
Eigenschaften:							
Vicat B 120 [°C]	103	88	94	103	108		
a_k (kJ/m ²)	43	37	33	44	48		
ESC-Verhalten							
2,4 %	BR5:00		BR5:50		BR7:00		
1,8 %	BR4:30						
1,6 %	BR4:00						
UL 94 V 1,6 mm	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0		

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Vergleichsbeispiel 1, das Komponente D. 1 als Flammenschutz enthält, zwar bessere mechanische Eigenschaften aufweist als die Vergleichsbeispiele 2 und 3, die Komponente D.2 und D.3 als Flammenschutzmittel enthalten, jedoch im Flammenschutzverhalten Nachteile aufweist (V2). Erst durch Zugabe des feinstteiligen anorganischen Materials wird dieser Nachteil ausgeglichen (Beispiele 4 und 5). Die mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißverhalten der erfindungsgemäßen Beispiele 4 und 5 sind ebenfalls deutlich verbessert. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen die angestrebte günstige Eigenschaftskombination aus Flammwidrigkeit, mechanischen Eigenschaften und hoher Wärmeformbeständigkeit. 65

Patentansprüche

1. Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A. 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
 B. 0 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerats,
 C. 0,5 bis 60 Gew.-Teile eines Ppropfpolymersats
 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Phosphorverbindung der Formel (I)

